(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



(43) 国際公開日 2001 年9 月27 日 (27.09.2001)

PCT.

(10) 国際公開番号 WO 01/71814 A1

CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市本

(51) 国際特許分類7:

H01L 29/24, 27/10,

21/316, C23C 14/08, 16/40, C01G 23/00

町4-1-8 Saitama (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP01/01842

(22) 国際出願日:

2001年3月8日(08.03.2001)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の書語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2000-087069

2000年3月23日(23.03.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術 振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY (72) 発明者; および

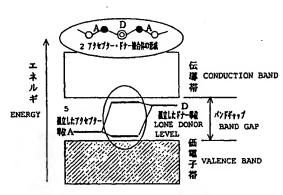
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉田 博(YOSHIDA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒666-0111 兵庫県川西市大和東2-82-4 Hyogo (JP). 別役 潔 (BETSUYAKU, Kiyoshi) [JP/JP]; 〒562-0031 大阪府箕面市小野原東3-13-13 ヴィラ308 Osaka (JP). 川合知二 (KAWAI, Tomoji) [JP/JP]; 〒562-0031 大阪府箕面市小野原東5-26-15-615 Osaka (JP). 田中秀和 (TANAKA, Hidekazu) [JP/JP]; 〒565-0821 大阪府吹田市山田東4-32-5 パークサイド千里108号 Osaka (JP).

(74) 代理人: 西 義之(NISHI, Yoshiyuki); 〒235-0036 神 奈川県横浜市磯子区中原4-26-32-211 西特許事務所 Kanagawa (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING LOW-RESISTANT p-TYPE SrTiO₃

(54) 発明の名称: 低抵抗p型SrTi03の製造方法



2...FORMATION OF ACCEPTOR DONOR CO

5...LONE ACCEPTOR LEVEL A

(57) Abstract: A method for preparing a low-resistant p-type Sr-TiO₃, characterized in that Nb (niobium) as a n-type dopant and N (nitrogen) as a p-type dopant are simultaneously doped into a per-ovskite-type oxide, SrTiO₃ during the growth of its crystal. By such doping, an impurity complex is formed between an acceptor A and a donor B, which leads to the bybridization of wave functions of the acceptor and donor and results in shallowing the acceptor level formed by N (nitrogen) and thus providing a low-resistant p-type SrTiO₃.

(57) 要約:

VO 01/71814 A1

ペロブスカイト型遷移金属酸化物SrTiO。の結晶成長中にn型のドーパントであるNb(ニオブ)とp型のドーパントであるN(窒素)を同時にドーピングすることにより、アクセプターAとドナーDとの不純物複合体が形成され、アクセプターとドナーの波動関数が混成して、N(窒素)によるアクセプター準位が浅くなり、低抵抗のp型SrTiO₃を得ることができる。

(81) 指定国 (国内): CA, US.

規則4.17に規定する申立て:

一 すべての指定国のための不利にならない開示又は新 規性喪失の例外に関する申立て (規則4.17(v))

添付公開書類:

- -- 国際調査報告書
- 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する 申立て

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

1 低抵抗p型SrTiO3の製造方法

技術分野

本発明は、ペロブスカイト型遷移金属酸化物 Sr Ti O3 の低抵抗化方法に関 する。

背景技術

ペロブスカイト型遷移金属酸化物 Sr Ti O3は、バンドキャップが3.3 e Vであり、他のペロブスカイト型遷移金属酸化物の基板材料、非線形抵抗体、強 10 誘電体等として注目されており、高誘電率を有する Sr Ti O3等の高誘電体膜の開発が盛んに進められている。

 $SrTiO_3$ からなる高誘電体膜の製造法としては、 $SrTiO_3$ 焼結体をターゲットとしたスパッタリング法(例えば、特開平6-140385 公報、特開平9-153598 号公報) などが用いられる。

15 これまで、低抵抗のp型SrTiO3を作成することは困難であった。p型のドーパントであるN(チッソ)を単独でドーピングすると不純物準位が深いため活性化率が低く、N単独では10¹⁴cm⁻³程度しかキャリアー濃度を増やすことができなかった。また、Nアクセプターのドーピングにより補償効果が生じてドナーである酸素欠損が自動的に導入され低抵抗p型化の障害となっている。

1 発明の開示

(課題を解決するための手段)

本発明者は、アクセプターと結合力の大きなドナーを意識的に同時ドーピング することによって、アクセプター準位を浅くし、しかも、補償効果を生じにくく することで上記の課題を解決できることを見出した。

すなわち、本発明は、ペロブスカイト型遷移金属酸化物SrTiОзの結晶成長中にアクセプターとドナーを同時にドーピングすることを特徴とする低抵抗p型SrTiОзの製造方法である。

また、本発明は、ペロブスカイト型遷移金属酸化物SrTіО3の結晶成長中 10 にアクセプター(A)とドナー(D)を同時にドーピングし、非平衡状態での結晶成長方法により、アクセプターとドナーの不純物複合体である(A-D-A)複合体を形成し、不純物の形成エネルギーを単独ドーピングと比べて低下させることによりアクセプターの濃度を増大させる低抵抗p型SrTіО3の製造方法である。

15 また、本発明は、ペロブスカイト型遷移金属酸化物SrTiO3の結晶成長中にアクセプター(A)とドナー(D)を同時にドーピングし、非平衡状態での結晶成長方法により、アクセプターとドナーの不純物複合体である(A-D-A)複合体を形成し、長距離力によるクーロン散乱機構を短距離力のダイポールや多重極散乱機構にかえることにより不純物の易動度を増大させる低抵抗p型SrT

また、本発明は、ペロブスカイト型遷移金属酸化物 Sr Ti O3 の結晶成長中にアクセプター(A)とドナー(D)を同時にドーピングし、非平衡状態での結

- 1 晶成長方法により、アクセプターとドナーの不純物複合体である(A-D-A) 複合体を形成し、Nの単独ドーピングによる深い不純物準位を同時ドーピングに より浅いアクセプター不純物準位に変えて活性化率を増大させる低抵抗p型Sr TiO3の製造方法である。
- 5 また、本発明は、ペロブスカイト型遷移金属酸化物SrTiО₃の結晶成長中にアクセプターとドナーを同時にドーピングする際に、酸素欠損を防ぐためにドナーとしてNb酸化物を用い、アクセプターとしてN酸化物をドーパントとして用いる低抵抗p型SrTiО₃の製造方法である。

また、本発明は、ペロブスカイト型遷移金属酸化物SrTiО₃の結晶成長中
10 にアクセプターとドナーを同時にドーピングする際に、n型のドーパントである
Nb(ニオブ)とp型のドーパントであるN(窒素)を1:(1+x)の割合
(0<x<100)で同時ドーピングすることにより、10¹⁹cm⁻³~10²¹c
m⁻³まで高濃度にp型キャリアーをドーピングする低抵抗p型SrTiО₃の製造方法である。Nb(ニオブ)とN(窒素)の比は、p型を作るためにN量の方
15 を多くしなければならないが、これらの比は約100倍程度の差を設ける範囲で大きな同時ドーピングの効果がみられる。

本発明の方法において、SrTiO3の結晶成長は、MBE (Molecular Beam Epitaxy)、レーザーMBE、CVD (Chemical Vapor Deposition)法、またはスパッタリング法などの方法を用いて、Si、SrTiO3、βAl2O3等の基板 20 上に形成することができる。

水素はドナーとして働き、CVD法では水素雰囲気中での結晶成長であるため 結晶中に水素ドナーが残るが、アニール(約500℃)することによりドナーを 1 除去することができ、アクセプターにより、より低抵抗p型の結晶が得られる。

図面の簡単な説明

第1図(a)は、本発明の方法により結晶成長したSrTiO₃に形成される

7 クセプターとドナー不純物複合体を示す模式図である。第1図(b)は、不純物複合体の斥力と引力の関係を示す模式図である。第2図は、本発明の方法により結晶成長したSrTiO₃のA-D-A複合体によるアクセプター準位とドナー準位を示す模式図である。第3図は、本発明の方法の実施例1に使用するレーザーMBE結晶育成装置の概略縦断面図である。第4図(a)は、SrTiO₃の結晶成長においてNを単独ドーピングした場合の状態密度、第4図(b)は、同じく、NとNbを2:1で同時ドーピングした場合の状態密度を示すエネルギースペクトル図である。第5図は、本発明の方法の実施例2に使用するCVD結晶育成装置の概略縦断面図である。

15 発明を実施するための最良の形態

第1図(a)は、本発明の方法によりSrTiO₃を結晶成長させた場合に形成されるアクセプターとドナー不純物複合体を示す模式図である。第1図(b)は、この不純物複合体の斥力と引力の関係を示す模式図である。

 $SrTiO_3$ にアクセプター (A) とドナー (D) を非平衡状態での結晶成長方20 法により、同時にドーピングすると、第1図 (a) に示すように、アクセプター \bullet とドナー \odot の不純物複合体である (A-D-A) 複合体が結晶成長中に形成される。

PCT/JP01/01842

- 1 第1図(b)に示すように、アクセプター間には、斥力が働き、アクセプターとドナー間には、引力が働くために2:1の不純物複合体を形成することができる。第2図は、本発明の方法により結晶成長したSrTiO3のA-D-A複合体によるアクセプター準位とドナー準位を示す模式図である。
- 5 n型のドーパントであるNb(ニオブ)とp型のドーパントであるN(窒素)を1:(1+x)の割合(0<x<100)で同時ドーピングすることにより、アクセプター●とドナー◎の不純物複合体を形成させると、第2図に示すように、アクセプターとドナーの波動関数が混成し、Nの単独ドーピングによる深い不純物準位は、同時ドーピングにより浅いアクセプター不純物準位に変えて活性化率を増大させる。</p>

また、不純物の形成エネルギーを単独ドーピングと比べて低下させることによりアクセプターの濃度(固溶度極限)を増大させる。さらに、長距離力によるクーロン散乱機構を短距離力のダイポールや多重極散乱機構に変えることにより不純物の易動度を二桁程度増大させることができる。

15 本発明の同時ドーピング法により、N単独では、キャリアー数を10¹⁴ c m⁻³ 程度しかドーピングできないSr Ti O₃を10¹⁹ c m⁻³~10²¹ c m⁻³程度まで高濃度のキャリアをドーピングすることができる。

(実施例)

実施例1:MBE法による結晶成長

20 第3図は、この実施例に使用するレーザーMBE結晶育成装置の概略縦断面図である。チャンバー21内にヒーター22で加熱される基板ヒーター28の上にSiからなる基板29を設置し、チャンバー21の外部の回転駆動部により回転

10

15

20

6

PCT/JP01/01842

される回転軸26の先端に固定したターゲット台23にSr酸化物、Ti酸化物をペレット状に焼結したものをターゲット25として固定した。また、ターゲット台23のN2Oガスソースの位置にドーパントであるN2O24を固定した。チャンバー21の外からターゲット25およびN2O24にエキシマレーザーを照射してアブレーションを行い、酸素、N2O雰囲気中でSrTiO3を基板29上に結晶成長させ、n型のドーパントである金属Nb(酸化物をターゲットに用いる)とp型のドーパントであるNを1:2の割合で同時ドーピングした。

SrTiO3のレーザーMBE結晶成長中の同時ドーピングの効果を調べるために、単独ドーピングと同時ドーピングのそれぞれの場合の電子状態密度のエネルギースペクトルの比較を第4図に示す。第4図(a)は、Nを単独ドーピングした場合の状態密度を示し、Nの2pの部分状態密度も併せて示している。第4図(b)は、NとNbを同時ドーピングした場合の状態密度を示し、Nの2pと4倍したNbの4dの部分状態密度も併せて示している。このエネルギースペクトルを見ると、Nアクセプター単独のドーピングの場合は深い準位を形成し、p型キャリアーの活性化率が小さいことがわかる。

一方、これに対して、NアクセプターとNbドナーを2:1で同時ドーピングした場合の電子状態密度のエネルギースペクトルでは、同時ドーピングによりNーNb-Nからなるアクセプター/ドナー不純物複合体が形成され、Nのアクセプターの波動関数とNbドナーの波動関数が強く混成し、Nによるアクセプター準位は、エネルギーの低い方にシフトし、浅くなる。

また、同時ドーピング法により、N-Nb-Nからなるアクセプター/ドナー 不純物複合体が形成され、N単独ドーピングと比べて固溶限が上昇する。同時ド 1 ーピングにより準位が浅くなり、しかも、固溶限が上昇することにより低抵抗化が実現した。

さらに、結晶成長の際の基板温度を500℃から800℃の間で変えて、Nアクセプターの単独ドーピングの場合と、NアクセプターとNbドナーを2:1になるように調整した同時ドーピングの場合とを比較した。その結果を表1に示す。単独ドーピングと比べて同時ドーピングによりp型キャリアー数に4~6桁の大きな改善が見られた。

(表1)

10

基板温度 (℃)	アクセプター濃度 N, Nbの同時ドーピング	(個/c m³) Nの単独ドーピング
5 0 0	4. 2×10 ¹⁷	1. 1×10 ¹⁴
600	8. 1×10 ¹⁸	6. 8×10 ¹⁴
700	9. 5×10 ¹⁹	9. 6×10^{14}
800	9. 3×10 ²⁰	8. 3×10 ¹⁵

15

実施例2:CVD法による結晶成長

第5回は、この実施例に使用するCVD結晶育成装置の概略縦断面図である。 CVD法により、Sr、Ti、Nbの有機金属錯体 (DPM: dipivaloymethanat o) であるSr(DPM)2、Ti(DPM)3、Nb(DPM)4をそれぞれ容器11、 20 容器12、容器13に入れて出発原料として用いた。

Nとしてはアンモニアを出発原料として用いた。各容器にガス導入口3から希 ガスを導入して、出発原料を容器から送り出し、気化室2において高温に加熱し 強制気化した。出発原料の蒸気はヒーター7で加熱したチャンバー1に導いて、 ガスノズル6を介して基板9に向けて流し、基板ヒーター8により加熱した基板 9上にSrTiO3結晶10を成長させた。このとき酸素欠損を防ぐためにガス 導入口4から酸素を導入した。チャンバー1内の排ガスはガス排出口5よりポン プで吸引した。

結晶成長基板温度を200℃から300℃の間で変えて、Nアクセプターの単独ドーピングの場合と、NアクセプターとNbドナーを2:1になるように調整した同時ドーピングの場合とを比較した。その結果を表2に示す。単独ドーピングと比べて同時ドーピングによりp型キャリアー数に4~6桁の大きな改善が見られた。薄膜の結晶成長後に酸素雰囲気中でアニールすることにより結晶成長中に混入した水素を除去することができ、さらなる大きな改善が見られた。(表2)

15

基板温度	アクセプター濃度(個/ c m³)		
(°C)	N, Nbの同時ドーピング	Nの単独ドーピング	
200	2. 9×10^{17}	2. 1×10 ¹⁴	
250	8. 8×10 ¹⁸	6. 2×10^{14}	
280	9. 6×10^{19}	7. 1×10^{14}	
3 0 0	8. 2×10 ²⁰	7. 4×10^{15}	

20 産業上の利用可能性

SrTiO3 について、すでに実現している低抵抗n型のSrTiO3 と組み合わせることにより酸化物エレクトロニクスへの道が開ける。

- また、p型ドーピングにより強誘電体としての物性を制御することができるので、高集積化と微細化にともなうメモリーセルの容量を確保することが可能となり、また高い耐電圧性を有するのでDRAM(Dynamic Random Access Memories)メモリーとしての新しい手段を提供することができる。
- 5 これらにより、高速性、低消費電力、高集積性、耐書き換え特性に優れた不揮発性メモリーへの応用が可能になり、システムLSIやICチップカードへの応用が可能になる。

1 0

15

1

請求の範囲

- 1. ペロブスカイト型遷移金属酸化物 SrTiO3の結晶成長中にアクセプターとドナーを同時にドーピングすることを特徴とする低抵抗 p型 SrTiO3の製 5 造方法。
- 2. ペロブスカイト型遷移金属酸化物SrTiО₃の結晶成長中にアクセプター (A)とドナー (D)を同時にドーピングし、非平衡状態での結晶成長方法により、アクセプターとドナーの不純物複合体である(A-D-A)複合体を形成し、不純物の形成エネルギーを単独ドーピングと比べて低下させることによりアクセ プターの濃度を増大させることを特徴とする請求の範囲第1項記載の低抵抗p型 SrTiО₃の製造方法。
 - 3. ペロブスカイト型遷移金属酸化物 S r T i O_3 の結晶成長中にアクセプター (A) とドナー (D) を同時にドーピングし、非平衡状態での結晶成長方法により、アクセプターとドナーの不純物複合体である (A-D-A) 複合体を形成し、
- 15 長距離力によるクーロン散乱機構を短距離力のダイポールや多重極散乱機構にか えることにより不純物の易動度を増大させることを特徴とする請求の範囲第1項 記載の低抵抗p型SrTiO3の製造方法。
 - 4. ペロブスカイト型遷移金属酸化物 Sr Ti O3 の結晶成長中にアクセプター
- (A) とドナー (D) を同時にドーピングし、非平衡状態での結晶成長方法によ
- 20 り、アクセプターとドナーの不純物複合体である(A-D-A)複合体を形成し、 Nの単独ドーピングによる深い不純物準位を同時ドーピングにより浅いアクセプター不純物準位に変えて活性化率を増大させることを特徴とする請求の範囲第1

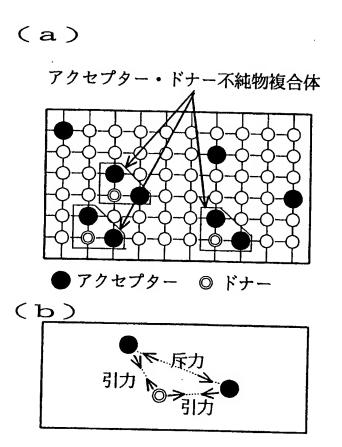
- 1 項記載の低抵抗p型SrTiO3の製造方法。

0) で同時ドーピングすることにより、10¹⁹cm⁻³~10²¹cm⁻³まで高濃度

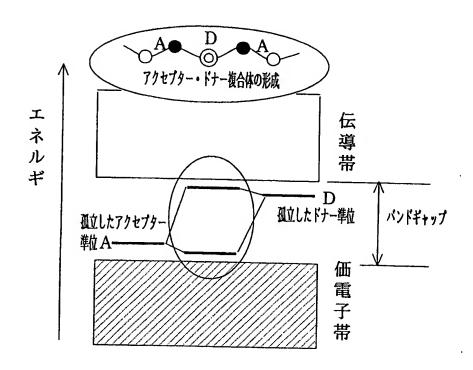
10 にp型キャリアーをドーピングすることを特徴とする請求の範囲第1項記載の低抵抗p型SrTiO3の製造方法。

1 5

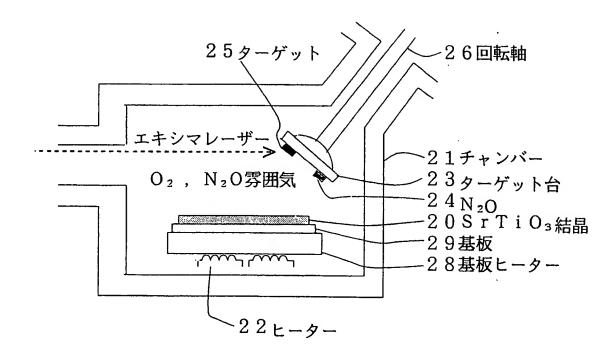
第1図



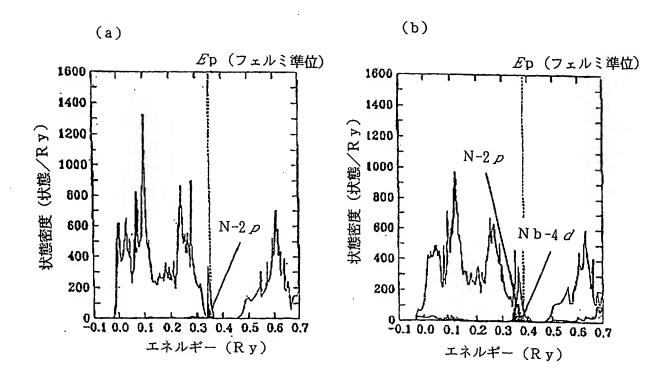
第2図



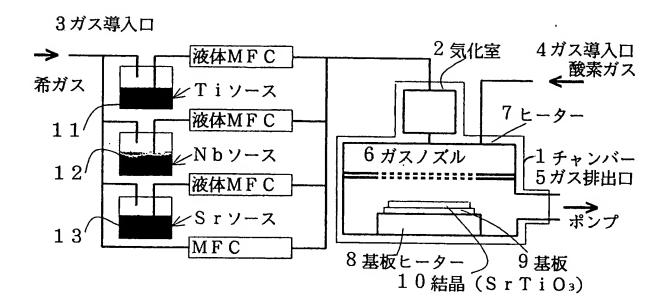
第3図



第4図



第5図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01842

	SIFICATION OF SUBJECT MATTER . Cl ⁷ H01L29/24, H01L27/10, H01L	.21/316, C23C14/08, C23C1	.6/40, C01G23/00			
	o International Patent Classification (IPC) or to both na	ational classification and IPC				
	S SEARCHED					
Minimum d Int	Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ H01L29/24, H01L27/10, H01L21/316, C23C14/08, C23C16/40, C01G23/00					
Jits	Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001					
	lata base consulted during the international search (nam	ne of data base and, where practicable, sea	rch terms used)			
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where ap		Relevant to claim No.			
A	JP, 7-273220, A (Toshiba Corporation), 20 October, 1995 (20.10.95), Par. No. [0013] (Family: none)		1-6			
A	JP, 2000-26194, A (Japan Science Corporation), 25 February, 2000 (25.01.00), Full text; Figs. 1 to 3 & WO, 00/01867, A	ce & Technology	1-6			
	r documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.				
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"X" document of particular relevance; the considered novel or cannot be considered novel or considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the considered to involve an inventive step combined with one or more other such combination being obvious to a person document member of the same patent if	priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art			
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer				
Facsimile No.		Telephone No.				

			71/01042		
	属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Cl'H01L29/24, H01L27/1 C23C14/08, C23C16/4	0, H01L21/316 0, C01G23/00			
B. 調査を			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
調査を行った	最小限資料(国際特許分類(IPC))		<u> </u>		
Int.	C1' H01L29/24, H01L27/1 C23C14/08, C23C16/4				
長小服姿料!!!	めの答案で留本を行った八座に会せれてよの				
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2001年 日本国登録実用新案公報 1994-2001年 日本国実用新案登録公報 1996-2001年					
	用した電子データベース (データベースの名称、 T (JOIS)	、調査に使用した用語)			
	·				
C. 関連する	ると認められる文献				
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連する。	ときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号		
A	JP, 7-273220, A (株式: 20. 10月. 1995 (20. 1 段落番号【0013】 (ファミリー:	0. 95)	1-6		
A	JP, 2000-26194, A (元 25. 1月. 2000 (25. 01. 全文, 第1-3図 & WO, 00/01867, A	科学技術振興事業団)	1-6		
□ C欄の続き	きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する5	川紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了	了した日 15.05.01	国際調査報告の発送日 25	9.05.01		
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP)		特許庁審査官 (権限のある職員) 4 L 9054 瀧内 健夫			
郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		電話番号 03-3581-1101	内線 3/107		